

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—205424

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 B 9/00

識別記号 庁内整理番号  
7325—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月21日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 金属の純化方法

① 特 願 昭58—79065  
② 出 願 昭58(1983)5月6日  
③ 発 明 者 市川三雄  
上越市福田町1番地株式会社化  
成直江津直江津工場内  
④ 発 明 者 松岡司郎  
上越市福田町1番地株式会社化  
成直江津直江津工場内  
⑤ 発 明 者 関義則  
横浜市緑区鴨志田町1000番地三  
菱化成工業株式会社総合研究所

内  
⑥ 発 明 者 橋本高志  
横浜市緑区鴨志田町1000番地三  
菱化成工業株式会社総合研究所  
内  
⑦ 発 明 者 川上博  
茨城県稲敷郡阿見町大字阿見36  
99番地の238  
⑧ 出 願 人 株式会社化成直江津  
東京都千代田区丸の内二丁目5  
番2号  
⑨ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

金属の純化方法

2 特許請求の範囲

- (1) 炭素質材料で構成されていてその内部に冷却媒体流通管を有する床を備えた容器に熔融金属を収容し、これを攪拌しながら冷却媒体流通管に冷却媒体を流通させて床を冷却することにより床上に該金属の一部を晶出させ、次いで残余の熔融金属を容器から排出したのち床上の晶出金属を加熱溶解させて回収することを第1の方法において、晶出金属の加熱溶解を床上に晶出金属の層が凝存するように行なうことを特徴とする金属の純化方法。
- (2) 特許請求の範囲第1項に記載の金属の純化方法において、冷却媒体流通管に冷却媒体を流通させながら晶出金属の加熱溶解を行なうことを特徴とする方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は金属の純化方法に関するものであり、詳しくは不純な熔融金属から分別結晶法により高純度の金属を取得する方法に関するものである。

分別結晶法により高純度の金属を取得し得ることは公知である。現在、この技術はアルミニウムについて最もよく検討されている(特公昭49—5806号、50—20536号、58—12328号参照)。アルミニウムに分別結晶法を適用すると、分別係数が1より小さい不純物元素、例えば鉄、珪素などは晶出するアルミニウム結晶から排除されて母液中に残留する。従つて晶出したアルミニウムと母液とを適宜の方法で分離することにより、高純度のアルミニウムを取得することができる。本発明者らも先に、冷却手段を備えた床を有する容器に熔融アルミニウムを収容し、これを攪拌しながら床を冷却して床上にアルミニウムを晶出させることにより、高純度のアルミニウムを取得する方法

を提案した(特願昭56-201181号、57-138251号、57-161178号、57-179504号、57-188488号参照)。この方法は大型容器を用いることにより高純度アルミニウムの大量生産が可能であつて、工業的にすぐれた方法である。この方法では容器の床は、通常、アルミニウム電解槽と同じく、炭素質ブロックで構築され、この炭素質ブロックに穿つた穴に冷却媒体流通管が収容されている。炭素質ブロックの下方には断熱レンガ層が設けられ、もつて床からの放熱を阻止するようになつている。もし断熱レンガ層が無いと、熔融アルミニウムの熱が熱伝導性の良い炭素質ブロックを通して放散されるので、熔融アルミニウムの晶出操作の前後において、容器内にアルミニウムを熔融状態で保持するのが困難となる。

この方法の問題点の一つは、容器の床からの熔融アルミニウムのもれである。すなわち炭素質ブロックから成る床は、炭素質ブロック間を

炭素質ペーストの目地材で充填して一体化してあるが、容器をアルミニウムの純化に反復使用すると、この炭素質ペーストの焼成による収縮や反復される温度変化のため目地部分に亀裂や空隙が生ずる。すると熔融アルミニウムがこれらの亀裂や空隙を通つて外部にもれ出すので、床の補修が必要となる。また、熔融アルミニウムがこれらの亀裂や空隙を経て断熱レンガ層に達すると、レンガ中のシリカ、チタニア、酸化鉄等と反応してこれらを金属に還元するので、容器内の熔融アルミニウムはこれらの金属により汚染される。

本発明は床上に常に晶出したアルミニウムの層を存在させることにより、床からの熔融アルミニウムのもれを阻止する方法を提供するものである。

すなわち、本発明の要旨は、炭素質材料で構成されていてその内部に冷却媒体流通管を有する床を備えた容器に熔融金属を収容し、これを攪拌しながら冷却媒体流通管に冷却媒体を流通

させて床を冷却することにより床上に該金属の一部を晶出させ、次いで残余の熔融金属を容器から排出したのち床上の晶出金属を加熱熔融させて回収することを含む方法において、晶出金属の加熱熔融を床上に晶出金属の層が残存するように行なうことを特徴とする金属の純化方法に存する。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明は床上に晶出した金属の層を常に存在させることにより、熔融金属が床に直接々触れないようにする点に特徴を有するものである。本発明は各種の金属の純化に適用できるが、特にアルミニウムの純化に好適である。以下にアルミニウムの純化の場合につき図面に基づいて説明する。

第1図は本発明方法を実施するのに好適な装置の一例の下方部分の平面図であり、主として床表面を構成する炭素ブロックとその内部に埋設されている冷却媒体流通管並びに側壁に設けた熔融アルミニウム排出口および燃料燃焼装置

を模式的に示すためのものである。第2図および第3図は、それぞれ第1図の装置のA-A'線およびB-B'線に沿う縦断面略図である。この装置は、長方形の浅い鍋状でその側壁に熔融アルミニウムの排出入口を形成してある下部構造と、その上部を覆う上部構造と、この上部構造から吊下げ設置した攪拌装置とから成つている。図中、(1)は断熱レンガ層、(2)は耐火レンガ層である。耐火レンガ層のうち熔融アルミニウムと接触する側壁部分には、熔融アルミニウムを汚染しないもの、例えば高アルミナ質耐火レンガを用いる。若し所望ならば、熔融アルミニウムと接触する側壁部分も、底面と同じく、耐火レンガ層の上にさらに炭素質材料で内張りを実施してもよい。この場合には、内張り層を通つて熱が底面の炭素質材料製の床に実質的に流出しないような構造とする。(3)は熱伝導率の大きい炭素質材料製の床である。通常、この床(3)は、アルミニウム電解槽の陰極部と同じく、炭素ブロック(4)を並べ、その間隙に炭素質結合材を充填

することにより構成される。炭素ブロック(4)としては黒鉛ないしは準黒鉛質の熱伝導率の大きいものが好ましい。この炭素質材料製の床(3)中には、冷却媒体流通管(5)が埋設されている。冷却媒体は、隣り合う管内で、その流通方向が逆になつてゐるのが好ましい。(6)および(7)は側壁から外方に突出している熔融金属排出口である。排出口(6)および(7)は、容器を傾動させた際に熔融金属が残りなく流出し易いように、その底面を、第1図に示す如く、床面から上方に傾斜させた構造とするのが好ましい。(8)は熔融金属排出口(6)および(7)の上部に設けた煙突である。煙突(8)は通常、装置に固定的に取付けるが、所望ならば装置を傾動させる際に取外せるように取外し可能に設置してもよい。(9)はバーナーであり、燃料油ないしは燃料ガスを燃焼させて、晶出操作中は容器内の熔融金属表面をおだやかに加熱し、晶出操作終了後は熔融金属表面および晶出金属面を急速に加熱し得るように、発熱量を数段階に切替え得るようになつてゐるのが好

ましい。(10)は攪拌機であり、熔融アルミニウムに接する部分は熔融アルミニウムを汚染しない材料、好ましくは黒鉛ないしは準黒鉛質の材料で構成されている。攪拌機は駆動装置(図示せず)により吊下げ支持されていて、晶出したアルミニウム面との距離が常に一定範囲にあるように、駆動中に晶出アルミニウム面の上昇に応じて漸次引上げる。また、晶出操作が終了したならば、攪拌機は容器外に取出して、バーナー(9)の発熱量を大きくしても攪拌機が損傷しないようにする。従つて、攪拌機は、このような昇降が可能のように設置する。(11)は熔融金属の導入口である。

図の装置を用いて本発明方法によりアルミニウムの純化を行なうには、先ず装置に熔融金属導入口(11)から熔融アルミニウムを入れ、これに攪拌機(10)を挿入して攪拌する。次いで冷却媒体流通管(5)に空気その他の冷却媒体を流通させて床(3)を冷却し、床面上にアルミニウム(12)を晶出させる。冷却媒体の流通量は、アルミニウムの

晶出速度、すなわちアルミニウムの晶出面の上昇速度が $10 \sim 150 \text{ mm/時}$ となるように選択するのが好ましい。また、攪拌機(10)の回転速度は、攪拌翼の先端速度として $1 \sim 10 \text{ m/秒}$ が好ましい。複数の攪拌機を用いる場合には、これらを床の中心線上に一列に配置し、かつすべての攪拌機を同一方向に回転させるのが好ましい。もし隣接する2つの攪拌機の回転方向が異なると、吸入側と吐出側とが形成され、吸入側に左右からの熔融アルミニウムの流れが合流する部分が生じ、ここで熔融アルミニウムの流動が停滞するおそれがある。

晶出操作の間、バーナー(9)により熔融アルミニウム表面を加熱して、表面および側壁からの熱損失を補償し、底面以外にアルミニウムが晶出しないようにする。加熱は連続的でも断続的でもよいが、熔融アルミニウムが融点よりも若干高い温度、通常はほぼ $660^{\circ}\text{C}$ に維持されるように行なう。燃焼ガスは熔融金属排出口(6)、(7)から煙突(8)を経て外部に排出する。熔融金属

排出口(6)、(7)は側壁から外方に突出しているで、この部分では熔融アルミニウムの流動が一般に他の部分よりも悪い。従つて何らかの手段を講じない限り、この部分の熔融アルミニウムは側壁や表面からの熱損失により晶出を起しやうい。しかるにこのように、高温の燃焼ガスをこの部分を通して外部に排出するようにすると、この部分の周壁および熔融アルミニウム表面が加熱され、この部分におけるアルミニウムの晶出が抑制される。

晶出操作の間、アルミニウムの晶出につれて攪拌機(10)を連続的ないし間欠的に引上げて、晶出面と攪拌翼の下端との距離が常にほぼ一定に維持されるようにする。通常、この距離は $10 \sim 100 \text{ mm}$ が好ましい。晶出面の検出は直接行なうことも、また冷却熱量から間接的に推定することもできる。

所定量のアルミニウム、通常は仕込んだアルミニウムの $30 \sim 70\%$ 、好ましくは $40 \sim 50\%$ 、が晶出した時点で晶出操作を停止し、装置

を傾動させて残存する溶融アルミニウムを排出口(6)から外部に流出させる。なお、残存する溶融アルミニウムの排出に先立つて、攪拌機(10)を装置外に引上げ、またバーナー(9)からの供給熱量をふやし溶融アルミニウムを急速に加熱して、その粘度を低下させるのが有利である。通常は665~667℃まで加熱して溶融アルミニウムを流出させるが、もし晶出アルミニウムの過度の溶融を避け得るように急速に加熱することが可能ならば、もつと高い温度まで加熱してもよい。残存する溶融アルミニウムの排出が終了したならば、装置を水平に戻し、バーナーで晶出アルミニウムを加熱溶融させる。この際、晶出アルミニウムが完全に溶融してしまわずに、晶出アルミニウムの層が床上に残存するように加熱することが必要である。加熱は表面から行なわれるので、生成した溶融アルミニウムの深さを測定しながら加熱し、所定の深さに達したときに加熱を中止することにより、所望の厚さの晶出アルミニウムの層を床上に残存させるこ

とができる。好ましくは晶出アルミニウムの加熱は、冷却媒体流通管に冷却媒体を流通させて床を冷却しながら行なう。こうすることにより、床上面と溶融アルミニウム表面との温度差が大きくなり、床上面をアルミニウムの融点以下に確実に維持することができる。床上に残存させる晶出アルミニウム層の厚さは30~100mm程度でよい。層厚が薄すぎると、次の純化操作に際し装置に溶融アルミニウムを装入したときに、晶出アルミニウム層が溶解してしまう危険性がある。また層厚が厚すぎると、装置の有効容積が減少するので不利である。

床上の残存晶出アルミニウム層が所定の厚さになつたならば、加熱を中止し、装置を残存母液の場合とは逆方向に傾動させて、純化された溶融アルミニウムを排出口(7)から流出させ、所定の形状に鋳造して製品とする。溶融アルミニウムの排出が終了したならば、装置を再び水平に戻し、溶融金属導入口(11)から原料の溶融アルミニウムを入れ、再び晶出操作を開始する。

本発明方法によれば、大型の装置を用いた場合でも、床からの溶融アルミニウムの漏れ出し、純化されたアルミニウムの汚染などを防止して、高純度のアルミニウムを容易に取得することができる。

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によつて限定されるものではない。  
実施例1

第1図の如く、床が黒鉛ブロックで構築されており、その下にシャモット質のレンガで断熱層が形成されている装置に、原料の溶融アルミニウム(Si 280ppm、Fe 260ppm含有)を入れ、攪拌機で攪拌しながら黒鉛ブロック中の冷却媒体流通管に冷却用空気を流通させることにより、アルミニウムの晶出を行なわせた。アルミニウムの約50%が晶出した時点で晶出操作を中止し、残存する母液を排出した。次いで晶出アルミニウム層を表面から加熱溶融させて回収した。黒鉛ブロック表面に晶出アルミニウム層を残存

させておかなかつた場合には回収アルミニウム中にSiが95ppm、Feが40ppm含有されていた。これに対し、前回の操作で晶出したアルミニウムを約50mmの厚さで残存させておいた場合には、回収アルミニウム中にSiが70ppm、Feが40ppm含有されていた。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するのに適した装置の一例の下方部分の平面図であり、図中の矢印は冷却媒体の流れの方向を示す。

第2図は第1図の装置のA-A'線に沿う縦断面図である。

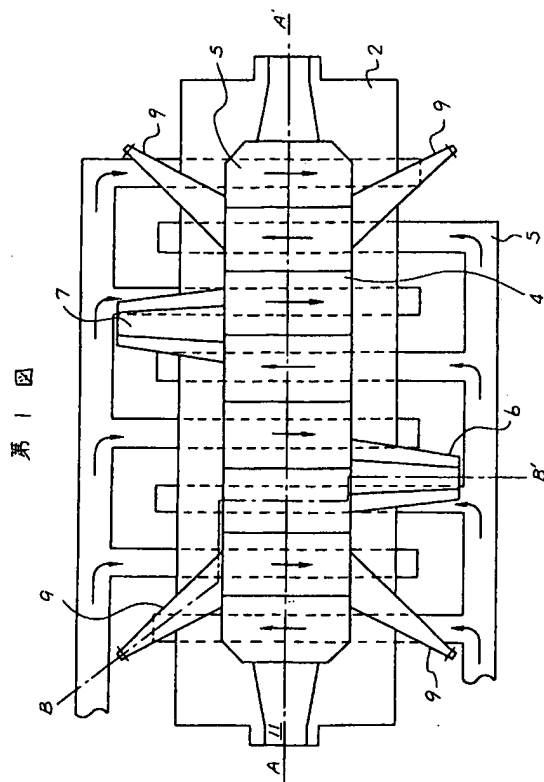
第3図は第1図の装置のB-B'線に沿う縦断面図である。

なお、第2図および第3図において、攪拌機の支持機構は省略されている。

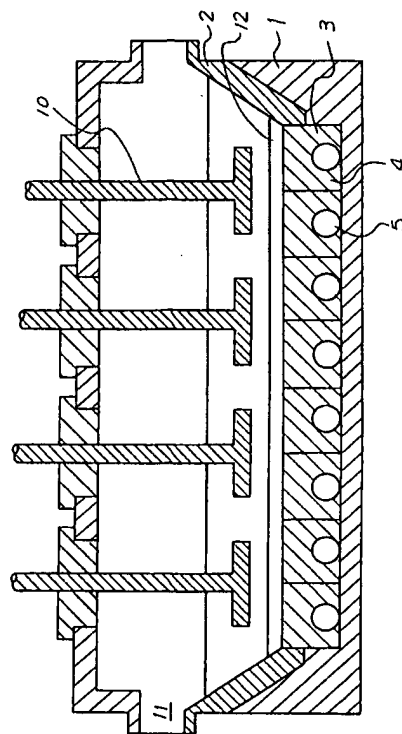
- (1) 断熱レンガ層、 (2) 耐火レンガ層、
- (3) 炭素質材料製の床、 (4) 炭素ブロック、
- (5) 冷却媒体流通管、 (6)、(7) 溶融金属排出口
- (8) 煙突、 (9) バーナー、 (10) 攪拌機、

01 溶融金属導入口、 02 品出金属

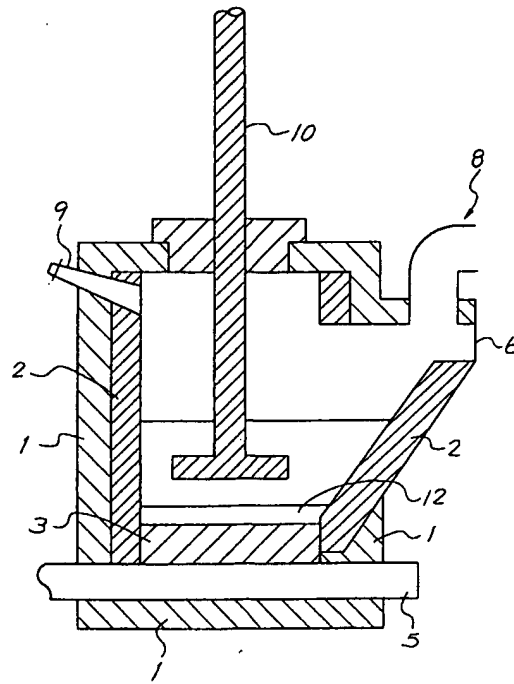
特許出願人 株式会社化成直江津  
 代理人 弁理士 長谷川 一  
 ほか / 名



第 2 図



第3図



PAT-NO: JP359205424A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59205424 A  
TITLE: METAL PURIFYING METHOD  
PUBN-DATE: November 21, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ICHIKAWA, MITSUO  
MATSUOKA, SHIRO  
SEKI, YOSHINORI  
HASHIMOTO, TAKASHI  
KAWAKAMI, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KK KASEI NAOETSU

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58079065

APPL-DATE: May 6, 1983

INT-CL (IPC): C22B009/00

US-CL-CURRENT: 75/679

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a high purity metal, in purifying a metal from an impure molten metal by a fractional crystallization method, by allowing the metal layer which is crystallized on a floor to be present at all times.

CONSTITUTION: A molten metal containing impurities is introduced into an apparatus from a molten metal introducing port 11 and stirred by inserting a stirrer 10. In the next step, air or other cooling medium is flowed through a cooling medium flowing pipe 5 to cool a floor 3 and a part of the molten metal

is crystallized on the surface of the floor 3. After the residual molten metal is discharged from the apparatus, the crystallized metal 12 on the floor 3 is melted under heating to recover a high purity metal. At this point, the melting of the crystallized metal 12 under heating is performed so that the layer of the crystallized metal 12 remains on the floor 3.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio